# Die Kondensation
von
# Benzilsäure mit Salicylaldehyd.

## Abspaltung
## von Kohlenoxyd aus Aldehyden.

Von
**Martin Fellmann**

# Die Kondensation

von

# Benzilsäure mit Salicylaldehyd.

## Abspaltung von Kohlenoxyd aus Aldehyden.

Inaugural-Dissertation,

der

**mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät**

der

**Universität Freiburg in der Schweiz**

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

vorgelegt von

**Martin Fellmann**

aus Altishofen (Luzern)

ACAD. UNIV. BIBL.

**Freiburg (Schweiz)**

St.-Paulus-Druckerei.

—

1910

Meinen lieben Eltern

in

Dankbarkeit

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki im I. chem. Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz vom April 1907 bis zum Juli 1908 ausgeführt.

Auch an dieser Stelle möge es mir gestattet sein, meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki, für die freundliche Anregung und Leitung dieser Arbeit, sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen und Interesse meinen innigsten Dank auszusprechen.

# EINLEITUNG.

Für die vorliegende Arbeit sind zwei Reaktionen von grundlegender Bedeutung : die Kondensation von Alkoholen mit Phenolen und die Abspaltung von Kohlenoxyd aus tertiären Säuren. Es erscheint daher angezeigt, auf die Geschichte und die Entwicklung dieser Reaktionen etwas näher einzugehen, bevor die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit dargelegt werden.

Im Jahre 1872 zeigte A. Baeyer [1], daß aliphatische und aromatische Aldehyde leicht imstande sind, sich mit Phenolen zu kondensieren. Hierdurch angeregt, untersuchten V. Meyer und Wurster [2] den Benzylalkohol in gleicher Richtung und fanden, daß derselbe bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure auf Benzol im Sinne folgender Gleichung reagiert :

$$C_6H_5 — CH_2OH + C_6H_6 =$$
$$C_6H_5 — CH_2 — C_6H_5 + H_2O .$$

Kurz darauf (1874) stellten Schrank und Hemilian [3] fest, daß ein sekundärer aromatischer Alkohol,

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **5**, 25, 280, 1095 (1872).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **6**, 963 (1873).
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **7**, 1204 (1874).

das Benzhydrol, beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd und Benzol auf letzteres in ganz ähnlicher Weise einwirkt:

$$(C_6H_5)_2CHOH + C_6H_6 =$$
$$(C_6H_5)_2CH - C_6H_5 + H_2O .$$

Analog wie mit aromatischen Kohlenwasserstoffen verläuft die Reaktion mit Phenolen: Paternò und Fileti[1] erhielten 1875 aus Benzylalkohol und Phenol durch Vermittlung von konzentrierter Schwefelsäure in eisessigsaurer Lösung p-Benzylphenol:

$$C_6H_5 . CH_2OH + C_6H_5OH$$
$$= C_6H_5 . CH_2 - C_6H_4 - OH + H_2O .$$

Das Verhalten der aliphatischen Alkohole gegen Phenole wurde erst einige Jahre darauf, 1881, von Liebmann[2] festgestellt, der z. B. Isobutylalkohol auf Phenol einwirken ließ:

$$C_4H_9OH + C_6H_5OH$$
$$= C_4H_9 - C_6H_4 - OH + H_2O .$$

Als wasserentziehendes Mittel diente ihm entwässertes Zinkchlorid.

Nach diesen Erfolgen hätte eine Untersuchung über die Kondensationsfähigkeit von Benzhydrol mit Phenolen nahegelegen. Merkwürdigerweise ließ eine solche

[1] Vrgl. Ber. d. D. chem. Ges. **9**, 81 (1876).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 1842 (1881); **15**, 150, 1991 (1882).

lange auf sich warten. Erst 1902 wurde sie von Bistrzycki und Vlekke[1] in Angriff genommen, die Zinntetrachlorid oder Chlorzink als wasserabspaltendes Mittel benutzten. Sie gelangten auf diesem Wege zum p-Oxytriphenylmethan:

$$(C_6H_5)_2CHOH + C_6H_5OH$$

$$= (C_6H_5)_2CH - C_6H_4 - OH + H_2O \ .$$

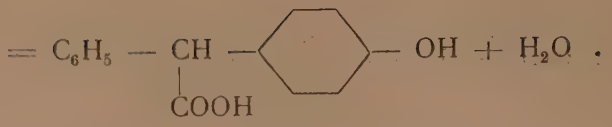
Eingehender als die Kondensation von aromatischen Alkoholen mit Phenolen ist die analoge Reaktion unter Verwendung gewisser aromatischer Alkoholsäuren untersucht worden.

So studierten Bistrzycki und seine Mitarbeiter[2] die Einwirkung von Mandelsäure auf Phenole und erkannten, daß hier — bei Verwendung des gewöhnlichen Phenols — zwei Produkte gebildet werden; entweder tritt der Mandelsäurerest in die Parastellung zum Phenolhydroxyl, indem sich p-Oxy-diphenylessigsäure bildet, oder er greift in die Orthostellung ein, indem zunächst die entsprechende o-Oxy-diphenylessigsäure entsteht, die aber sogleich ein inneres Anhydrid bildet, das o-Oxy-diphenylessigsäurelacton:

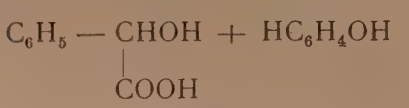
I. $$C_6H_5 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CHOH}} + HC_6H_4OH$$

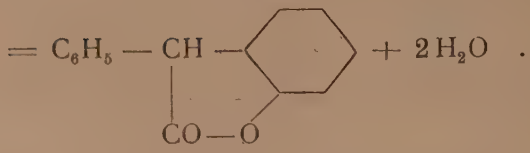
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 3137, Anmerkung 2 (1902).

[2] Bistrzycki mit Flatau, B. d. D. chem. Ges. **28,** 989 (1895), **30,** 124 (1897); mit Cramer, ebenda, **31,** 2813 (1898); mit Simonis, ebenda, **31,** 2812; mit v. Tymieniecki (v. Tymieniecki, Inaug.-Diss. Freiburg, Schweiz, 1898). Ferner Simonis, Ber. d. D. chem. Ges. **31,** 2821 (1898); Geipert, ebenda, **37,** 664 (1904) und andere.



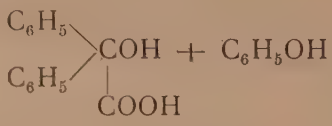
II.





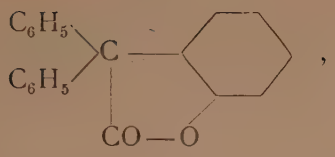
In diesem Falle bewährte sich die 73 %-ige Schwefelsäure zur Wasserentziehung.

In weiterer Verfolgung dieser Untersuchungen übertrugen Bistrzycki und Nowakowski [1] die Reaktion nun auch auf die Benzilsäure, ein carboxyliertes Benzhydrol. Sie erhielten, indem sie eine Benzollösung von Benzilsäure, Phenol und wasserfreiem Zinntetrachlorid kochten, ausschließlich p-Oxy-triphenylessigsäure nach der Gleichung:



Das Lacton der entsprechenden o-Oxysäure;

[1] Ber. d. chem. Ges. **34,** 3063 (1901).



bildet sich hierbei nicht; wohl aber entsteht es als Nebenprodukt, wie ganz vor kurzem von Hans v. Liebig [1] ermittelt worden ist, beim Erhitzen von Benzilsäure mit Phenol *ohne* Zusatz eines Lösungs- oder Kondensationsmittels.

Auch hier untersuchten Bistrzycki und seine Mitarbeiter den Verlauf der Reaktion bei einer größern Anzahl von Phenolen und Phenolabkömmlingen. Es zeigte sich, daß die Reaktion nicht nur bei homologen Phenolen eintrat, sondern daß auch andere Phenolderivate, wie der Salicylsäuremethylester [2], oder o- und m-Chlorphenol [3] in gleicher Weise verwendbar waren.

Die Reaktion gewann alsbald ein großes Interesse durch eine gänzlich unerwartete Beobachtung von Bistrzycki und Nowakowski [4], die ersterer gemeinsam mit Herbst [5] eingehend verfolgte. Als nämlich die p-Oxytriphenylessigsäure mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen wurde, entwich schon bei Zimmertemperatur unter Aufbrausen ein Gas, das sich als Kohlenmonoxyd erwies. Wurde nach Beendigung der Gasentwicklung die schwefelsaure Lösung in Wasser

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **41,** 1646 (1908).

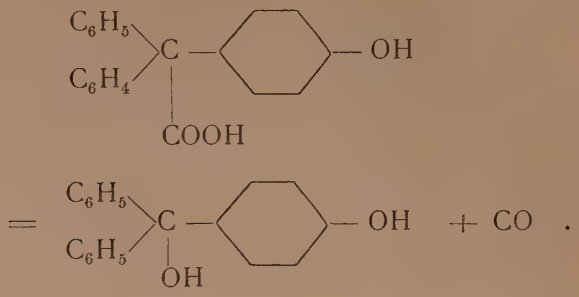
[2] Bistrzycki und Landtwing; vergl. Landtwing, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz), 1906.

[3] Bistrzycki mit Boisseau u. Wohlleben; vgl. Wohlleben, Inaug.-Dissert. Freiburg (Schweiz), 1909.

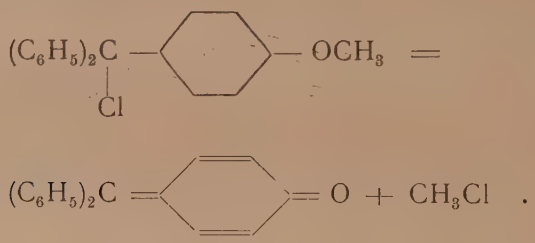
[4] Ber. d. chem. Ges. **34,** 3064 (1901).

[5] Bistrzycki und Herbst, Ber. d. chem. Ges. **34,** 3073 (1901).

gegossen, so fiel p-Oxy-triphenylcarbinol aus. Der chemische Vorgang entspricht [1] folgender Gleichung:



Diese Beobachtung wurde nach zwei Richtungen emsig weiter verfolgt. Zunächst wurden das auf diese Weise leicht zu erhaltene p-Oxytriphenylcarbinol und seine Derivate sowie Analoge näher untersucht. Aus dem Oxycarbinol ließ sich z. B. das entsprechende Methoxycarbinolchlorid darstellen, das beim Erhitzen unter fast quantitativer Abspaltung von Methylchlorid in einen chinoiden Körper überging, das Diphenylchinomethan oder p-Fuchson, die Muttersubstanz der Triphenylcarbinolfarbstoffe [2]:



[1] Vgl. Bistrzycki und v. Siemiradzki, Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 63, Anm. 3 (1906).

[2] Bistrzycki und Herbst, ebenda **36,** 2333 (1903).

Dasselbe Chinoid entsteht auch, wie kurz darauf nachgewiesen wurde [1], durch bloßes Erhitzen des p-Oxytriphenylcarbinols auf höhere Temperatur.

Ferner aber wurde die Reaktion, welche das p-Oxytriphenylcarbinol ergeben hatte, als solche weiter untersucht, indem festgestellt wurde, ob diese Abspaltung von Kohlenoxyd etwa nur auf die p-Oxy-triphenylessigsäure beschränkt sei oder auch bei andern Säuren vorkomme. Die von Bistrzycki von Anfang an gehegte Vermutung, daß die Abspaltung von Kohlenoxyd sich auch bei andern *tertiären* Säuren wiederfinden würde, fand volle Bestätigung. Sie wurde nicht nur bei weitern Oxytriphenylessigsäuren [2] und der Triphenylessigsäure selbst [3], sondern auch bei der Diphenylmethylessigsäure [4], der Phenyldimethylessigsäure und der Trimethylessigsäure [5] konstatiert.

In all' diesen Fällen verlief sie fast quantitativ ; die nicht flüchtigen Reaktionsprodukte waren aber verschieden [6].

Sekundäre Säuren, wie die Diphenylessigsäure, erwiesen sich zur Kohlenoxydabspaltung unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure weniger geneigt, und primäre Säuren unterlagen ihr in noch viel geringerem Grade.

[1] v. Baeyer und Villiger, Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 2779 und 2793, sowie Auwers und Schröter, ebenda **36,** 3253 (1903).

[2] Bistrzycki und Zurbriggen, Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 3558, 3564 (1903).

[3] Bistrzycki und Gyr, Ber. d. chem. Ges. **38,** 839, Anmerkung 2 und 1822 (letzte Berichtigung) (1905).

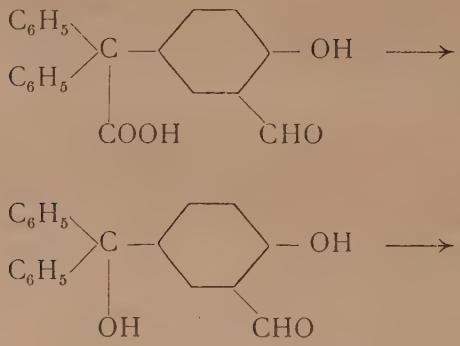
[4] Bistrzycki und Reintke, ebenda **38,** 840 (1905).

[5] Bistrzycki und Mauron, Ber. d. D. chem. Ges. **40,** 4371 bezw. 4374 (1907).

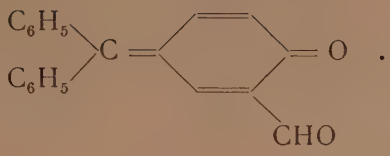
[6] Näheres hierüber vergl. in den zitierten Abhandlungen.

Diese Ergebnisse veranlaßten Bistrzycki und v. Siemiradzki[1] zu ausgedehnten literarischen und experimentellen Feststellungen über die Abspaltung von Kohlenoxyd aus organischen Verbindungen im allgemeinen. Soweit das Resultat dieser Untersuchungen sich auf Aldehyde bezieht, wird es im zweiten Kapitel der vorliegenden Abhandlung besprochen werden (S. 56 ff.).

Das erste Kapitel derselben behandelt die Kondensation von Benzilsäure mit einem Aldehydo-Phenol, nämlich dem Salicylaldehyd, im Anschluß an die erwähnten Untersuchungen von Bistrzycki und Landtwing über die Paarung der gleichen Säure mit Salicylsäuremethylester. Zweck der Arbeit war, nicht nur zu einer o-Oxy-aldehydotriphenylessigsäure zu gelangen und diese selbst näher zu studieren, sondern auch die Säure durch Abspaltung von Kohlenoxyd in das entsprechende o-Oxy-Aldehydotriphenylcarbinol überzuführen und dieses womöglich in ein Aldehydofuchson zu verwandeln:




[1] Bistrzycki und v. Siemiradzki, Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 51 (1906).




In wie weit und auf welchem Wege dieses Ziel erreicht wurde, soll nun auseinandergesetzt werden.

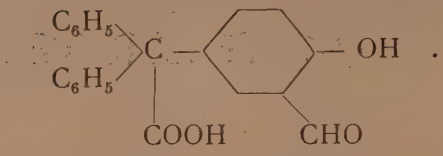
# EXPERIMENTELLER TEIL.

## I. KAPITEL.

## Die Kondensation von Benzilsäure mit Salicylaldehyd.

Die *Ausgangsmaterialien* zu den nachstehenden Kondensationen, nämlich Benzilsäure und Salicylaldehyd, wurden von der chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum, Filiale Zürich, bezogen. Der Salicylaldehyd wurde, wenn er einige Zeit gestanden hatte, immer wieder frisch destilliert und der zwischen 191° und 195° übergehende Anteil für die Kondensationen verwendet. Unter 760 mm (?) Druck soll Salicylaldehyd bei 197° sieden. Der mittlere Barometerstand in Freiburg (Schweiz) beträgt etwa 708 mm.

**4-Oxy-3-aldehydo-triphenylessigsäure,**




2,3 g Benzilsäure (1 Molekül) und 1,3 g Salicylaldehyd (1 Molekül) wurden mit 20 ccm Benzol übergossen und tropfenweise 2,6 g Zinntetrachlorid (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur hinzugegeben, worauf das Gemisch zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrte infolge der Bildung einer Doppelverbindung von Salicylaldehyd und Zinntetrachlorid [1]. Beim Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbade geht alles wieder in Lösung, deren Farbe, erst hellgelb, bald ins Bräunliche übergeht. Nach etwa $^1/_4$-stündigem Kochen wurden noch 1,3 g Zinntetrachlorid ($^1/_2$ Mol.) hinzugegeben und das Kochen noch ungefähr 20–25 Minuten fortgesetzt. Das Gemisch färbt sich immer dunkler, schließlich nimmt es eine tiefe, grünlich-braune Färbung an. Da nun aus dem Kühler keine erheblichen Mengen von Salzsäuredämpfen mehr entwichen, wurde die Reaktion als beendigt angesehen. Der Kolbeninhalt wurde (nach dem Abkühlen) mit etwas Wasser, das etwa 10 Volumprozent Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 enthielt, durchgeschüttelt, um das überschüssige Zinntetrachlorid zu entfernen. Es schied sich dabei eine

[1] Dieselbe ist inzwischen auch von Pros (Inaug.-Dissertation, Zürich, 1910, S. 69) erhalten und näher untersucht worden. Sie hat die Formel $SnCl_4 . 2\,C_6H_4(OH)CHO$ .

Vergleiche auch die Doppelverbindung von Benzaldehyd und Zinntetrachlorid. Levy, Journ. f. prakt. Chem. **37**, 480 (1846).

kleine Menge eines weiß-grauen Produktes aus, das auch in stärkerer Salzsäure nicht löslich war, sich aber nachher in der Sodalösung löste. Die Benzolschicht, welche jetzt eine ausgesprochen braune Färbung angenommen hatte, wurde nun mit verdünnter Sodalösung zwei bis dreimal ausgeschüttelt, die gelb gefärbte, schwach getrübte alkalische Lösung filtriert, mit viel Wasser verdünnt (um die etwa unveränderte Benzilsäure in Lösung zu halten) und mit stark verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Das ausfallende Produkt ist meist fleischrot gefärbt und ziemlich harzig, wird aber an der Luft bald fest. Über 90° zersetzt es sich allmählich unter Gasentwicklung. Die Ausbeute beträgt etwa 1,5–2 g. Krystallisationsversuche ergaben, daß das Produkt sehr schwer und nur unter großen Verlusten rein zu erhalten war, am besten noch aus Benzol-Ligroïn, obgleich auch hiernach weder eine deutliche Krystallform, noch ein einheitlicher Schmelzpunkt zu erkennen war.

Um die Ausbeute qualitativ und quantitativ zu verbessern, wurde das Verfahren allmählich etwas geändert. Schließlich zeigte sich folgendes Vorgehen als das zweckmäßigste: Die Kondensation wird mit 4,6 g Benzilsäure vorgenommen; größere Mengen ergaben schlechtere Resultate. Statt der entsprechenden 2,6 g Aldehyd wird ein Überschuß von einem halben bis einem Molekül angewandt, nämlich im ganzen 3,5 bis 4 g Aldehyd, ebenso mehr Zinntetrachlorid und zwar 5–6 g. Die Dauer des Kochens wird bis auf drei Stunden ausgedehnt. Zum Ausfällen aus der Sodalösung wird statt Salzsäure 50 %-ige Essigsäure genommen, wodurch ein weißeres und nicht harziges Produkt erhalten wird. Jetzt betrug die Ausbeute an Rohprodukt zwischen 60 und 80 % der theoretischen Menge.

Ein Versuch mit dem reinen Salicylaldehyd, Marke « Kahlbaum », ergab zwar ein weißeres Produkt, jedoch im übrigen kein günstigeres Resultat, so daß für die weiteren Untersuchungen wieder der « käufliche » Salicylaldehyd zur Verwendung kam.

Um aus dem Rohprodukt etwa unveränderte Benzilsäure noch sicherer zu entfernen, wurde es mit ziemlich viel Wasser ausgekocht, heiß abgesaugt und auf Porzellan getrocknet.

Das *Rohprodukt* ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, auch in Benzol ; aus der Benzollösung erhält man bei längerem Stehen oder Verdunsten derselben mikroskopische, rhombenförmige Täfelchen.

Die *reine* Säure ist in absolutem Alkohol in der Wärme leicht löslich. Auf Zusatz von Wasser krystallisiert sie daraus in wohlausgebildeten, mikroskopischen Prismen. In Äther löst sie sich leicht schon in der Kälte ; aus dieser Lösung krystallisiert sie auf Zusatz von Ligroïn beim Stehen in schönen, konzentrischen Nadelbüscheln. In Benzol ist sie selbst beim Kochen schwer löslich, leicht dagegen in siedendem Toluol, aus dem sie sich in mikroskopischen, flachen Prismen ausscheidet [1]. Eisessig löst die Säure in der Siedehitze leicht ; nach vorsichtigem Zusatz von Wasser krystallisiert sie aus dieser Lösung in mikroskopischen, feinen Nadeln. In Aceton löst sie sich bei Zimmertemperatur leicht. In kalter, verdünnter Sodalösung ist sie mit gelber Farbe löslich, ähnlich dem Salicylaldehyd selbst, der gleichfalls *schon bei Zimmertemperatur von Soda aufgenommen* wird. Ebenso verhält sie sich gegen Ammoniakwasser.

Ein scharfer Schmelzpunkt wurde bei den Krystallisa-

[1] Bei zukünftigen Darstellungen der Säure dürfte sich Toluol als Krystallisationsmittel am besten empfehlen.

tionsprodukten aus Benzol-Ligroïn trotz wiederholten Umkrystallisierens nicht erhalten ; im besten Falle lag er zwischen 190° und 197°. Auch sind die Verluste bei diesen Krystallisationen sehr groß. Setzt man aber beim Lösen zum Benzol etwas Eisessig hinzu, etwa 5–10 Volumprozent, so löst sich die Substanz leichter und krystallisiert dann auf Zusatz von Ligroïn in kleinen, sternförmig gelagerten, farblosen Prismen. Die Ausbeute an einmal krystallisierter Substanz beträgt 1,5–2 g aus 4 g Rohprodukt, d. i. 23–30 % der theoretisch möglichen Menge. Eine dreimal krystallisierte Probe schmolz nach kurz vorhergehendem Erweichen unter schwacher Gelbfärbung bei 197–198°. Die bei geringer Abkühlung wieder erstarrte Substanz schmolz, abermals erhitzt, bei fast der gleichen Temperatur : 197–199°. Bei ungefähr 245° beginnt in der inzwischen stärker gelb gewordenen Schmelze eine deutliche Gasentwicklung (Kohlendioxyd ?).

Die Substanz hat ausgesprochenen Säurecharakter : Sie ist in Sodalösung ziemlich leicht löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, liefert sie bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Gasentwicklung (Kohlenoxyd, Seite 55) eine Lösung, die tief orangerot gefärbt ist und einen Stich ins Grünliche zeigt.

Die Analysen (welche hier und in allen folgenden Fällen mit Bleichromat unter schließlichem Erhitzen im Sauerstoffstrome ausgeführt wurden) lieferten folgende Zahlen bei Verwendung der lufttrockenen Substanz :

I. 0,1604 g Substanz gaben
0,4570 g Kohlendioxyd und
0,0800 g Wasser.

II. 0,1662 g Substanz gaben
0,4754 g Kohlendioxyd und
0,0830 g Wasser.

| | Gefunden: I. | II. | Berechnet für $C_{21}H_{16}O_4 + {}^1/_2 C_6H_6$: |
|---|---|---|---|
| C | 77,70 % | 78,01 % | 77,63 % |
| H | 5,54 % | 5,54 % | 5,12 % |

Diese Zahlen entsprechen der erwarteten Formel $C_{21}H_{16}O_4$ nur unter der Annahme eines halben Moleküls Krystallbenzol, dessen Anwesenheit sich beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt allerdings nicht kundgegeben hatte. Es wurde deshalb eine Probe längere Zeit bei 80–90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Diese Substanz zeigte unverändert den Schmelzpunkt 197° bis 198°, führte aber zu folgenden, jetzt stimmenden Analysenzahlen:

0,1606 g Substanz gaben
0,4482 g Kohlendioxyd und
0,0758 g Wasser.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{21}H_{16}O_4$: |
|---|---|---|
| C | 76,11 % | 75,90 % |
| H | 5,24 % | 4,82 %. |

Zur direkten *Bestimmung des Krystallbenzols* wurden die Kryställchen einer neuen Probe nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Benzol auf Filtrierpapier abgepreßt, kurze Zeit an der Luft und zur Entfernung des anhaftenden Eisessig 10 Minuten im Vakuum über Natronkalk stehen gelassen, dann gewogen, einige Stunden über Paraffin[1] gestellt und wieder gewogen. Da die Substanz gewichtskonstant blieb, wurde sie

[1] Liebermann, Ber. d. D. chem. Ges. **12**, 1294 (1879).

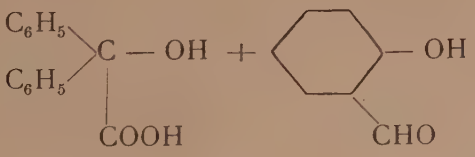
hierauf etwa 10 Stunden bei 75–80° bis zur Konstanz getrocknet.

0,7484 g Substanz erfuhren einen Gewichtsverlust von 0,0818 g.

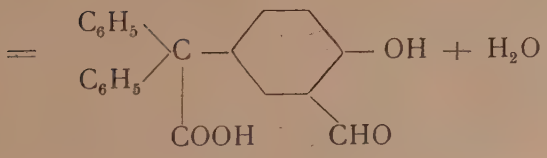
| Gefunden : | Berechnet für $C_{21}H_{16}O_4 + {}^1/_2\ C_6H_6$ : |
|---|---|
| $C_6H_6$ 10,92 % | 10,51 % |

Auf die Gegenwart von Krystallbenzol deuten ferner die erste quantitative Kohlenoxydabspaltung (Seite 55), welche mit der nur lufttrockenen Substanz vorgenommen wurde und ein Gas ergab, das mit stark leuchtender und rußender Flamme verbrannte, wie auch verschiedene Reaktionen, bei welchen, wenn die Säure mit den Reagentien erwärmt wurde, jeweilen ein deutlicher Benzolgeruch auftrat.

Wenn nun über die Zusammensetzung der Substanz kein Zweifel mehr bestand, so war doch ihre Konstitution nicht ohne weiteres gegeben. Wohl wurde von vornherein angenommen, daß die Verbindung im Sinne der Gleichung

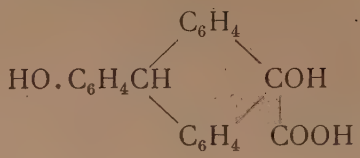


I.



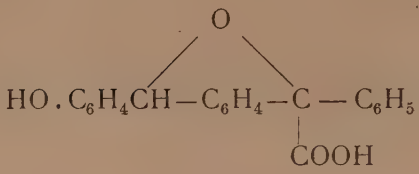
entstanden sei, daß ihr also die Formel I zukomme; doch waren die Formeln:

II.



oder

III.



nicht ausgeschlossen. Ein Körper der Formel II hätte einer Aldehydkondensation, ein solcher der Formel III einer Aldolbildung mit nachfolgender Anhydrisierung seine Entstehung verdankt. Die Formel I ließ sich aber unschwer sicherstellen durch den Nachweis der Aldehydgruppe (Seite 28 ff.), die in II und III nicht vorkommt.

Mit Rücksicht auf die nicht sehr befriedigende Ausbeute war festzustellen, ob bei der Kondensation vielleicht noch ein lactonartiges Nebenprodukt entstanden sei (vgl. Seite 9). Allein es scheint dies nicht oder nur in höchst geringem Maße der Fall zu sein, da die säurefreie Benzollösung nach dem Verdunsten nur einen kleinen, nicht in Betracht fallenden, harzigen Rückstand hinterließ. Dagegen wurde jedesmal nach dem Auskochen des Rohproduktes mit Wasser im Filtrat eine ziemliche Menge Benzilsäure gefunden (trotz des angewandten Überschusses von Salicylaldehyd), was die unbefriedigende Ausbeute erklärt.

Die vorliegende Verbindung ist der Annahme nach

gleichzeitig Säure, Phenol und Aldehyd. Durch die Darstellung der im folgenden beschriebenen Abkömmlinge wird diese dreifache Funktion erwiesen.

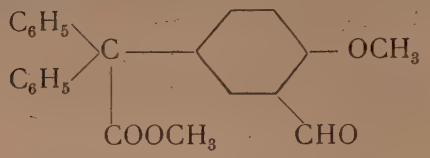
### Natriumsalz der Oxy-aldehydsäure.

Versuche, das Natriumsalz der Oxy-aldehydsäure durch Lösen in Sodalösung und Aussalzen mit konzentrierter Sodalösung oder Natronlauge zu gewinnen, mißlangen immer. Dagegen fiel öfters nach dem Ausschütteln der bei der Kondensation erhaltenen Benzollösung aus der filtrierten alkalischen Schicht das Natriumsalz in feinen, mikroskopischen, farblosen Nadeln aus in Mengen von 0,2–0,3 g auf 4,6 g der angewandten Benzilsäure. Es wurde abgesaugt — Auswaschen war wegen seiner großen Löslichkeit in Wasser nicht möglich — erst in einem Wägegläschen im Chlorcalciumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz, dann bei 100° wieder bis zur Konstanz getrocknet und hierauf in der üblichen Weise mit reiner, destillierter Schwefelsäure abgeraucht. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

0,3237 g Substanz verloren
0,0244 g an Gewicht.
0,2942 g des entwässerten Salzes gaben
0,0638 g Natriumsulfat.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{21}H_{15}O_4Na + 1\,1/2\,H_2O$: |
|---|---|
| $H_2O$ 7,53 % | 7,62 % |
| | Berechnet für $C_{21}H_{15}O_4Na$: |
| Na 7,02 % | 6, 49 % |

**4-Methoxy-3-aldehydo-triphenylessigsäuremethylester,**




Zur weitern Charakterisierung als Phenolsäure wurde die vorliegende Verbindung methyliert und zwar auf zwei verschiedene Arten.

Bei Verwendung von Kalihydrat und Methyljodid im geschlossenen Rohr bei 100° resultierte so wenig der gesuchten Verbindung, daß von dieser Methode abgesehen wurde. Nicht besser verlief die Methylierung mit Dimethylsulfat bei 50–60°. Sie lieferte nur wenig eines trotz wiederholten Reinigens und Umkrystallisierens nicht brauchbaren Produktes [1]. Darum wurde der Versuch bei Zimmertemperatur ausgeführt.

2 g benzolhaltige Säure wurden in etwa 30 g einer 8 %-igen Natronlauge gelöst, filtriert und nach und nach mit kleinen Portionen von Dimethylsulfat unter energischem Umschütteln ganz allmählich versetzt, bis die Lösung fast neutral reagierte. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich dabei nur schwach. Es schied sich bald ein gelblich gefärbtes, körniges Produkt aus, das abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Porzellan getrocknet wurde. In einer geringen Menge siedenden Methylalkohols löst es sich und krystallisiert daraus auf Zusatz von wenigen Tropfen Wasser beim Abkühlen in schönen, zu Büscheln vereinigten, auch nach nochmaligem Krystallisieren noch etwas gelblich gefärbten,

[1] Vergl. Katschalowski und v. Kostanecki, Ber d. D. chem. Ges. **37**, 2347, Anmerkung 4 (1904).

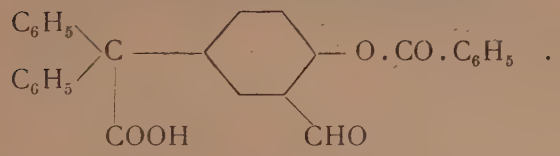
millimeterlangen, vierseitigen Prismen, welche nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 148–149° schmelzen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1,2 g, an zweimal krystallisierter Substanz jedoch nur 0,5 g.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen, die dem erwarteten Dimethylprodukt entsprechen:

0,1726 g Substanz gaben
0,4854 g Kohlendioxyd und
0,0922 g Wasser.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{23}H_{20}O_4$: |
|---|---|---|
| C | 76,70 % | 76,66 % |
| H | 5,93 % | 5,55 %. |

**4-Benzoxy-3-aldehydo-triphenylessigsäure,**




Kurzes Kochen der Oxysäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat lieferte ein Rohprodukt, das nicht scharf zu charakterisieren war [1] (siehe auch S. 38); dagegen gelang die Benzoylierung nach dem sogenannten Verfahren von Schotten-Baumann [2].

1 g reine, benzolhaltige Säure (1 Molekül) wird in 10 ccm 10 %-iger Natronlauge (8 Moleküle) gelöst, all-

[1] Vrgl. die nach Abschluß der vorliegenden Arbeit erschienene wichtige Abhandlung von Wegscheider und Späth (Monatsh. **30**, 851 [1909]), in der u. a. die Acetylierung des Salicylaldehyds eingehend besprochen wird.

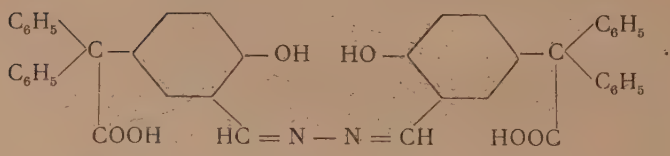
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **17**, 2545 (1884); **19**, 3218 (1886); **21**, 2744 (1888); **23**, 2962 (1890).

mählich 1,5 g Benzoylchlorid (4 Moleküle) zugesetzt und tüchtig umgeschüttelt. Das Gemisch erwärmt sich ziemlich stark ; man tut aber gut, die Temperatur nicht über 45° steigen zu lassen. Nach dem Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid wird das Gemisch stark mit Wasser verdünnt, auf 80° erwärmt, mit etwas Eisessig [1] versetzt und heiß filtriert. Das ausgefallene Benzoylprodukt löst sich in heißem Alkohol und krsytallisiert daraus auf Zusatz von ganz wenig Wasser in farblosen, kleinen, meist konzentrisch gruppierten, prismatischen Nädelchen. Eine zweimal krystallisierte Probe schmolz nach vorherigem Erweichen bei 195 ½–196 ½°. Die Ausbeute ließ zu wünschen übrig.

0,1580 g Substanz gaben
0,4446 g Kohlendioxyd und
0,0752 g Wasser.

| Gefunden : | Berechnet für $C_{28}H_{20}O_5$ : |
|---|---|
| C 76,75 % | 77,06 % |
| H 5,28 % | 4,58 %. |

**Azin der Oxy-aldehydsäure,**




1 g Säure (2 Mol.) wurden mit 0,9 g krystallisierter Soda (2 Mol.) unter schwachem Erwärmen in Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0,2 g Hydrazinsulfat

[1] Die Anwendung von Eissessig statt Salzsäure empfiehlt sich, um die Benzoesäure in Lösung zu halten.

(1 Mol.) hinzugegeben, die unter Zusatz von wenigen Tropfen Natriumcarbonatlösung in Wasser gelöst worden waren. Nach einigem Stehen — bei größerer Konzentration sofort — scheidet sich ein aus mikroskopischen, gelblichen Nadeln bestehendes Produkt aus, das Natriumsalz der zu erwartenden Azinsäure. Dieses löst sich bei Zusatz von mehr Wasser und Erwärmen auf 70–80°. Die trübe Lösung wird filtriert und mit einigen Tropfen 5 %-iger Essigsäure versetzt, wobei ein gallertartiges Produkt ausfällt, das beim Erwärmen im Wasserbade auf 50–60° pulvrig wird. Es wird abfiltriert und auf Porzellan getrocknet.

Das so erhaltene Rohprodukt von gelber Farbe ist in heißem Alkohol schwer löslich, in den andern üblichen Lösungsmitteln nur spurenweise oder gar nicht löslich. Krystallisationsversuche gelangen nicht. Zur Reinigung wurde es daher in einigen Tropfen Ammoniakwasser gelöst und wieder ausgefällt. Der Schmelzpunkt des Körpers bleibt nach dieser Behandlung ziemlich unverändert, d. h. letzterer zieht sich bei 155° etwas zusammen und zersetzt sich bei 270–280°.

Die Substanz ist löslich in Sodalösung, auch — unter starker Kohlenoxyd-Entwicklung — in konzentrierter Schwefelsäure, welche sich dabei braunrot mit grünlichem Schimmer färbt. In Wasser gegossen, scheidet die Schwefelsäurelösung ein gelbliches Produkt aus, in welchem kein Stickstoff mehr vorhanden ist.

Die Stickstoffbestimmung, für welche die mit Ammoniak gereinigte Azinsäure verwendet wurde, ergab folgendes Resultat:

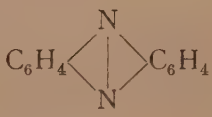
0,1726 g Substanz lieferten
6,8 ccm feuchten Stickstoff bei
20° und 712 mm Druck.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{42}H_{32}O_6N_2$: |
|---|---|
| N 4,23 % | 4,24 %. |

Curtius [1] nennt den Körper von der Formel

$$C_6H_5 — CH = N — N = CH — C_6H_5$$

Benzal*azin*. Die vorliegende Verbindung muß daher als eine Azinsäure bezeichnet werden. Diese Nomenklatur ist anfechtbar, da bekanntlich der Name « Azin » auch für ganz anders konstituierte Substanzen verwendet wird, nämlich für solche, die zwei Stickstoffatome in einem sechsgliedrigen Ringe enthalten [2], z. B. Phenazin,



**Natriumsalz der Azinsäure.**

Bei einem zweiten Versuche unter den gleichen Bedingungen wurde ein Teil des Natriumsalzes, das sich in feinen Nädelchen abgeschieden hatte, abfiltriert, mit einigen Tropfen sehr stark verdünnter Sodalösung ausgewaschen, auf porösem Porzellan, das vorher sorgfältig abgerieben und mit Äther abgespült worden war, getrocknet und für die Natriumbestimmung verwendet. Nach etwa 4 Tagen wurde das Salz im Exsiccator über

[1] Journ. f. prakt. Chem. N. F. **39**, 28, Anm. und 136 (1889).

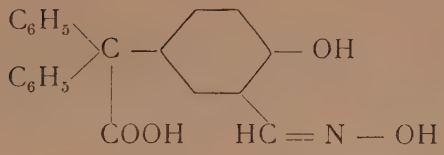
[2] Vergl. Hinsberg, Ann. d. Chem. **237**, 330 (1887), und Richter-Anschütz-Schroeter, Organ. Chemie, 10. Auflage, II, 787 (1905).

Chlorcalcium gewichtskonstant, worauf es im Trockenschrank bei 100° in einem Wägegläschen weiter getrocknet und endlich mit reiner, destillierter Schwefelsäure abgeraucht wurde.

0,1832 g Substanz gaben
0,0382 g Natriumsulfat.

| Gefunden : | Berechnet für $C_{42}H_{30}O_6N_2Na_2$ : |
|---|---|
| Na 6,75 % | 6,53 %. |

**Oxim der Oxy-aldehydsäure,**



1 g der Säure (1 Mol.) wird mit 0,9 g Natriumhydroxyd (9 Mol.) in 10 ccm Wasser gelöst, 0,6 g salzsaures Hydroxylamin (3 Mol.) zugesetzt und umgeschüttelt, wobei sich das Gemisch etwas erwärmt. Man hält die Temperatur noch etwa $^1/_4$ Stunde auf ungefähr 40° und läßt die Lösung dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Das Gemisch wird nun mit Wasser verdünnt und mit 50 %-iger Essigsäure schwach angesäuert. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der auf Porzellan getrocknet wird. Er krystallisiert aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in mikroskopischen, farblosen, beiderseits zugespitzten Nädelchen, die sich von etwa 110° an allmählich stärker gelb färben. Bei 226° schmilzt

die Substanz unter Gasentwicklung und gelblich-brauner Färbung.

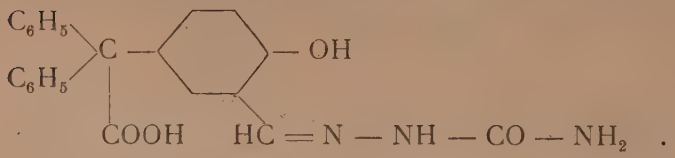
Die Stickstoffbestimmung führte zu folgenden Zahlen:

0,2202 g Substanz gaben
8,0 ccm feuchten Stickstoff bei
21° und 714 mm Druck.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{21}H_{17}O_4N$: |
|---|---|
| N 3,90 % | 4,03 % |

Es scheint, daß sich die Substanz beim Stehen zum Teil zersetzt, weil bei zwei weitern Bestimmungen jedesmal etwas weniger Stickstoff gefunden wurde als bei den vorhergehenden.

**Semicarbazon der 4-Oxy-3-aldehydo-triphenylessigsäure,**



1 g der reinen Säure wird in verdünnter Sodalösung klar gelöst und mit 0,6 g Semicarbazidchlorhydrat etwa $^1/_4$ Stunde auf 40–50° erwärmt. Nach 24-stündigem Stehen der Lösung verdünnt man sie stark mit Wasser und versetzt sie bis zur schwach sauren Reaktion mit 50 %-iger Essigsäure, wodurch ein voluminöses, weißes Produkt ausfällt. Dieses wird abgesaugt und auf porösem Ton getrocknet. Es ist löslich in heißem Alkohol und krystallisiert daraus in mikroskopischen, feinen, farblosen, meist zu Büscheln vereinigten prismatischen

Nädelchen, welche bei 198–199° nach kurz vorhergehendem Erweichen unter Zersetzung und Gelbfärbung schmelzen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 1 g, nach einmaligem Krystallisieren 0,6 g. Die bei 100° getrocknete Verbindung gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,1894 g Substanz lieferten
18,6 ccm feuchten Stickstoff bei
20° und 713 mm Druck.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{22}H_{19}O_4N_3$: |
|---|---|
| N 10,58 % | 10,79 %. |

**Anilinderivat [1] der 4-Oxy-3-aldehydotriphenylessigsäure.**

1 g Säure (1 Mol.) und 0,9 g frisch destilliertes Anilin (3 Mol.) wurden in absolutem Alkohol gelöst und am Rückflußkühler etwa $^1/_4$ Stunde gekocht; darauf wurde ungefähr die Hälfte des Alkohols abdestilliert und der Rückstand, nach dem Abkühlen, mit Wasser versetzt, wodurch sich ein festes, körniges, tiefgelbes Produkt ausschied, etwa 0,8 g. Dieses wurde in stark verdünnter Sodalösung unter Erwärmen auf etwa 40–50° gelöst, filtriert, mit Essigsäure wieder gefällt, abgesaugt und nach dem Auswaschen auf porösem Porzellan getrocknet. Alle Krystallisationsversuche waren erfolglos. Beim Verbrennen der Substanz auf dem Platinblech blieb eine erhebliche Menge Asche zurück.

Um anorganische Beimengungen fern zu halten,

[1] Über Salhydranilid siehe Schiff, Ann. d. Chem. **150,** 194 (1869), ferner Pictet und Ankersmit, ebenda **266,** 140 (1891), sowie Emmerich, ebenda **241,** 344 (1887).

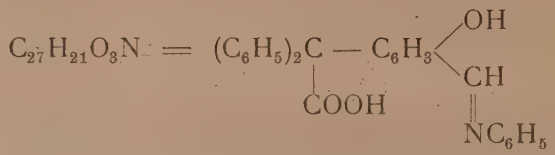
wurde bei einem zweiten Versuche das aus der alkoholischen Lösung gewonnene Produkt zweimal mit etwa 5 %-iger Essigsäure zur Entfernung des überschüssigen Anilins durchgeschüttelt, dann abfiltriert, auf Filtrierpapier und nachher über Schwefelsäure getrocknet und, weil es auch diesmal nicht krystallisierbar war, roh zur Analyse verwendet. Der Körper schmilzt nach vorhergehendem starkem Erweichen bei 85–86°, indem er sich orangerot färbt.

Die Stickstoffbestimmung führte zu folgendem Resultat:

0,2018 g Substanz gaben
10,4 ccm feuchten Stickstoff bei
20° und 708 mm Druck.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{27}H_{21}O_3N$: |
|---|---|
| N 5,51 % | 3,44 %. |

Es ist also *nicht* die Verbindung von der erwarteten Formel



entstanden. Der höhere Stickstoffgehalt läßt sich durch die Annahme erklären, daß zwei Anilinmoleküle in Reaktion getreten sind. Die Zahlen für den Gehalt an Stickstoff sind dann folgende:

| Gefunden: | Berechnet für $C_{33}H_{28}O_3N_2$: |
|---|---|
| N 5,51 % | N 5,60 %. |

Damit stimmt der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff überein:

0,1830 g Substanz gaben
0,5282 g Kohlendioxyd und
0,1016 g Wasser [1].

| Gefunden: | Berechnet für $C_{33}H_{28}O_3N_2$: | Berechnet für $C_{27}H_{21}O_3N$: |
|---|---|---|
| C 78,72 % | 79,20 % | 79,60 % |
| H 6,16 % | 5,60 % | 5,11 %. |

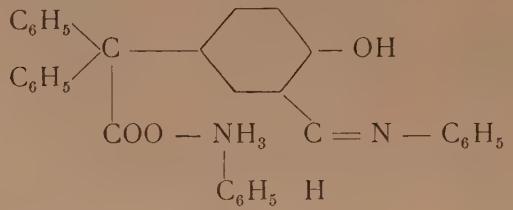
Schließlich deutet auch die Menge des Kohlenmonoxyds, die bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die Substanz erhalten wurde, auf die Formel $C_{33}H_{28}O_3N_2$, da das entwickelte Quantum Kohlenoxyd gleich dem für diese Formel berechneten ist — in Übereinstimmung mit dem Verlauf der Kohlenoxyd-Abspaltung bei der Oxy-aldehydsäure selbst (bei niedriger Temperatur). Die schwefelsaure Lösung des Anilinproduktes wurde absichtlich nicht erhitzt, um eine Hydrolyse der Verbindung zur Aldehydsäure und Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus dem Aldehydrest, welche bei höherer Temperatur eintreten kann (Seite 58), zu verhindern.

0,2244 g Substanz gaben nach Abzug von
1,3 ccm Luft
11,5 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
20° und 714 mm Druck.

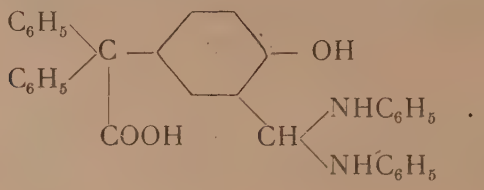
[1] Die etwas zu große Menge Wasser kommt wohl daher, daß Bleichromat und Kupferoxyd kalt eingefüllt werden mußten.

| Gefunden : | Berechnet für $C_{33}H_{28}O_3N_2$ : | Berechnet für $C_{27}H_{21}O_3N$ : |
|---|---|---|
| CO 5,52 % | 5,60 % | 6,87 %. |

Was nun die Konstitution des Anilinabkömmlings betrifft, so könnte man zunächst die Formel eines Anilinsalzes :



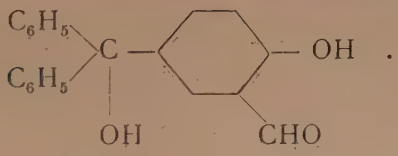
in Betracht ziehen. Diese Vermutung dürfte aber durch folgenden Versuch widerlegt werden : Es wurde eine kleine Menge des Produkts in verdünnter Natriumbicarbonat-Lösung gelöst, welche es sofort mit gelber Farbe aufnahm. Dadurch müßte Anilin frei gemacht worden sein. Um das festzustellen, wurde die Bicarbonat-Lösung mit Äther durchgeschüttelt, dieser sorgfältig abgehebert, mit Wasser durchgeschüttelt und auf letzterem vorsichtig verdampft. Die wässerige Lösung wurde nun abgekühlt und mit Chlorkalklösung versetzt, ohne daß dabei die charakteristische Anilinreaktion eintrat. Fällt demnach die Salzformel, so tritt die folgende Formel in den Vordergrund :



Zwar reagieren *aromatische* Aldehyde und speziell der Salicylaldehyd [1] sonst nicht im analogen Sinne; letzterer bildet vielmehr mit Anilin eine Verbindung von der Formel

das Salhydranilid (S. 33, Anm.). Allein damit ist natürlich nicht gesagt, daß ein so kompliziertes Salicylaldehydderivat wie das vorliegende analog dem Stammkörper reagieren müsse.

**4-Oxy-3-aldehydo-triphenylcarbinol,**



Nun wurde, der Seite 14 geäußerten Absicht entsprechend, die Oxy-aldehydotriphenylessigsäure bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure unterworfen, um sie unter Abspaltung von Kohlenoxyd in das Oxyaldehydotriphenylcarbinol überzuführen (Seite 11). Die Reaktion ging anscheinend glatt vor sich, allein die Reindarstellung des Carbinols gelang anfänglich nicht. Zur Reinigung dieses Rohcarbinols wurde es in normaler Kalilauge gelöst und durch Einleiten von *Kohlendioxyd* wieder ausgefällt. Aber auch die so gewonnene Form (vergleiche unten) des Carbinols — ein in ganz geringer Ausbeute

[1] Beilstein, Handbuch der org. Chemie, 3. Aufl. **III**, 72.

erhaltenes, äußerst fein pulveriges Produkt — ließ sich nicht näher charakterisieren. Deshalb wurde versucht, das Carbinol über die Acetylverbindung darzustellen.

2 g reine Säure wurden mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Das durch Wasserzusatz ausgeschiedene Rohprodukt wurde in Sodalösung gelöst, filtriert und mit verdünnter Essigsäure wieder ausgefällt. So erhielt man etwa 1,3 g Acetylprodukt, welches mit 13 ccm destillierter Schwefelsäure übergossen und stehen gelassen wurde, bis keine Gasentwicklung mehr zu erkennen war. Die schwefelsaure Lösung wurde nun in Wasser gegossen, wobei das entacetylierte Carbinol mit gelblichweißer Farbe ausfiel; es wurde abgesaugt und in wenig Normal-Kalilauge unter Erwärmen auf etwa 60° gelöst. Ein ziemlich großer Teil (nicht verseiftes Acetylcarbinol?) blieb ungelöst. Die filtrierte alkalische Lösung wurde mit Kohlendioxyd gesättigt. Es fiel ein feinpulveriges, hellgelbes Produkt vom Schmelzpunkt 119–121° aus. Aus Chloroform-Ligroïn krystallisierte es beim Verdunsten der Lösung in rhombenförmigen, zu Drusen vereinigten, nicht ganz farblosen Prismen oder Täfelchen, die nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 123–123 $^1/_2$° schmolzen. Bei der Analyse gaben

0,1808 g Substanz
0,5204 g Kohlendioxyd und
0,0900 g Wasser.

| Gefunden : | | Berechnet für $C_{20}H_{16}O_3$ : |
|---|---|---|
| C | 78,50 % | 78,94 % |
| H | 5,53 % | 5,26 %. |

Offenbar liegt also das erwartete Carbinol vor. Die

Ausbeute an einmal krystallisiertem Produkt betrug aber nur 0,3–0,4 g.

Schließlich bewährte sich folgende Modifikation des Verfahrens zur direkten Darstellung des Carbinols aus der Säure.

3 g reine Säure werden in 30 ccm destillierter Schwefelsäure ohne Erwärmen gelöst, die Lösung nach Beendigung der Kohlenoxydentwicklung unter Umrühren in kalt gehaltenes Wasser gegossen und das hellgelbe, etwas harzige Produkt abgesaugt. Durch Lösen in verdünnter, warmer Kalilauge, die wieder einen Teil [1] ungelöst läßt, wird das Produkt gereinigt und die filtrierte alkalische Lösung mit 3–4 %-iger **Salzsäure** ausgefällt. Das ausfallende, anfangs schön gelbe Produkt wird abgesaugt und getrocknet, wobei es bald graugelb wird. Es wird nun in Chloroform gelöst und die gelbe Lösung mit Ligroïn versetzt. Die ausfallenden, schmutzigen Flocken werden abfiltriert und das Filtrat in einer mit Filtrierpapier bedeckten Schale dem langsamen Verdunsten überlassen. So erhält man gewöhnlich hellgelbe, durchsichtige, dicke, prismatische, meist zu Drusen vereinigte Täfelchen (gelegentlich auch andere Formen) vom Schmelzpunkt 123–124°, der auch bei einer zweiten Krystallisation konstant bleibt. Die Farbe der geschmolzenen Substanz ist gelb, wird aber bei weiterem Erhitzen dunkler bis tief braunrot. Bei 170° beginnt eine schwache Gasentwicklung, die allmählich stärker wird und auf einer Abspaltung von Wasser unter Bildung des entsprechenden Chinoids beruht (Seite 50).

Die Ausbeute ist besser als bei dem vorigen Ver-

[1] Er wurde nicht näher untersucht, weil seine schmierige Beschaffenheit nicht dazu einlud.

fahren: 3 g krystallbenzolhaltige Säure geben etwa 1,5 g reines Carbinol. Die Analyse der über Natronkalk getrockneten Verbindung hatte folgendes Ergebnis:

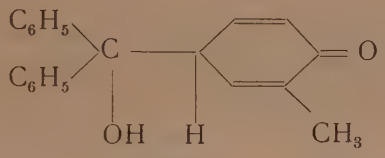
0,1818 g Substanz lieferten
0,5242 g Kohlendioxyd und
0,0898 g Wasser.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{20}H_{16}O_3$: |
|---|---|
| C 78,64 % | 78,94 % |
| H 5,48 % | 5,26 %. |

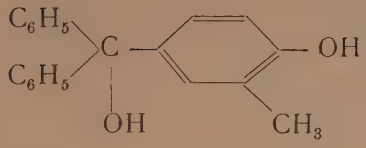
Das *reine* Carbinol ist in absolutem Alkohol in der Wärme leicht löslich. Setzt man wenig Wasser hinzu, so erhält man es gut krystallisiert in mikroskopischen, flachen Prismen. In Äther und Benzol löst es sich schon in der Kälte leicht, in Eisessig von Zimmertemperatur ziemlich schwer, dagegen leicht in der Hitze. Wird die kalte, hellgelbe Eisessiglösung erhitzt, so färbt sie sich dunkler; auf Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure nimmt die kalte Eisessiglösung eine orangegelbe Nüance an. Auf Wasserzusatz krystallisiert das Carbinol aus dem Eisessig in kurzen Prismen oder dicken Tafeln. In siedendem Ligroïn ist es schwer löslich; Aceton löst es sehr leicht in der Kälte, ganz ähnlich auch Chloroform. — Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, färbt sich das Carbinol zunächst rotorange und geht dann in Lösung. Man kann (ohne abzukühlen) der orange-roten Lösung ziemlich viel Wasser zusetzen, ohne daß sie entfärbt wird. Von Normal-Kalilauge wird das Carbinol momentan mit gelber Farbe aufgenommen.

Das p-Oxy-triphenylcarbinol selbst und einige seiner Abkömmlinge, z. B. das o-Kresolyl-diphenylcarbinol,

existieren in zwei isomeren Formen, deren Natur nicht ganz sicher bekannt ist, die aber nach Bistrzycki und Herbst[1] wahrscheinlich folgenden Formeln entsprechen:



α-Form.



β-Form.

Die sogenannte α-Form fällt (nach der Abspaltung von Kohlenoxyd aus der zugehörigen Säure) beim Eingießen der schwefelsauren Lösung in Wasser direkt aus. Sie ist gelb, schmilzt bei 107–108°, verliert schon bei etwa 60° Wasser und löst sich in normaler Kalilauge nicht momentan.

Die β-Form entsteht aus dem α-Isomeren, wenn man dieses in warmer, normaler Kalilauge löst und die erkaltete Lösung sehr vorsichtig mit verdünnter Essigsäure oder besser durch Einleiten von Kohlendioxyd übersättigt. Das β-Produkt ist farblos, schmilzt 41° höher, spaltet selbst bei 100° kein Wasser ab und löst sich in normaler Kalilauge augenblicklich. Es krystallisiert aus trockenem Benzol unverändert, geht dagegen

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 3566 (1903).

beim Umkrystallisieren aus heißem Eisessig in die α-Form über.

Eine zweite Form des vorliegenden Aldehydocarbinols zu isolieren, ist bisher nicht gelungen. Sehr auffallend ist das nicht, da auch einige andere im hiesigen Laboratorium bereits studierten Abkömmlinge des Oxytriphenylcarbinols bis jetzt nur in *einer* Modifikation erhalten werden konnten [1].

Ob die vorliegende Verbindung der obigen Formel eines α- oder der eines β-Produktes entspricht, läßt sich nicht mit Sicherheit angeben. Die gelbe Farbe deutet auf die α-Form ; allein da jene nicht sehr ausgeprägt ist, so wäre es nicht ausgeschlossen, daß sie nur einer Verunreinigung zuzuschreiben wäre. Die momentane Löslichkeit in Kalilauge deutet dagegen auf die Struktur einer β-Form ; doch ist zu bemerken, daß die beiden Modifikationen des p-Oxy-triphenylcarbinols selbst sich ohne merklichen Unterschied fast augenblicklich in Kalilauge lösen.

Löst man das Aldehydcarbinol in warmer, verdünnter Kalilauge und leitet Kohlendioxyd ein, so fällt es *weiß* aus, zeigt aber nach dem Trocknen auf Porzellan den gleichen Schmelzpunkt wie das gelbe Produkt : 122–123°, nachdem es kurz vorher gelb geworden ist.

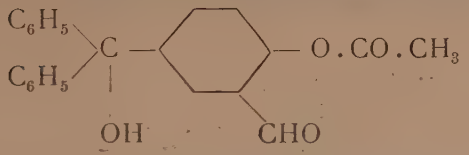
Das Aldehydo-oxytriphenylcarbinol ist der zweite bekannte Aldehyd, der sich vom Triphenylmethan ableitet. Die erste Verbindung dieser Art dürfte der Körper sein, den Hugo Oppenheimer durch Kondensation von Terephthalaldehyd mit Benzol erhalten hat [2]. Dieses p-Aldehydo-triphenylmethan,

[1] Gef. Privatmitteilung von Hrn. Prof. Dr. Bistrzycki.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **19**, 2028 (1886).

ist ein unter einem Drucke von 46 mm zwischen 190° und 195° unter Zersetzung siedendes Öl, das bisher noch wenig untersucht worden ist [1].

Zur weitern Charakterisierung unseres Oxy-aldehydotriphenylcarbinols wurden die folgenden vier Verbindungen hergestellt.

**4-Acetoxy-3-aldehydo-triphenylcarbinol,**



0,4 g des Carbinols werden mit 0,4 g entwässertem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid etwa 5 Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen wird die breiige Masse mit Wasser versetzt, wodurch sich ein gelbliches Öl abscheidet, das bei mehrstündigem Digerieren mit kaltem Wasser allmählich fest und körnig wird. Das feste Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf porösem Porzellan getrocknet. Es ist in verdünnter Kalilauge selbst beim Kochen nur spurenweise löslich, ein Zeichen, daß eine Acetylierung eingetreten ist. Es wird am besten aus Eisessig krystallisiert, woraus man auf Zusatz von Wasser mikroskopische, meist zu Drusen vereinigte, farblose Prismen

[1] Nach dem Abschluß der vorliegenden Arbeit beschrieb Schmidlin den sehr interessanten, lange gesuchten Triphenylacetaldehyd (Ber. d. D. chem. Ges. **43**, 1143 [1910]).

erhält, die nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 131–132° schmelzen. Die Farbe der Schmelze ist orangegelb. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 0,35 g, nach einmaliger Krystallisation 0,17 g.

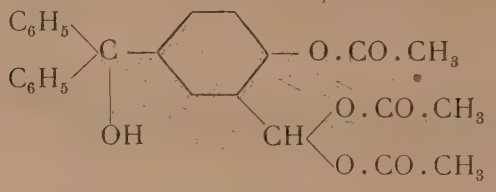
Von der über Chlorcalcium getrockneten Verbindung gaben

0,1536 g Substanz
0,4296 g Kohlendioxyd und
0,0768 g Wasser.

| Gefunden : | Berechnet für $C_{22}H_{18}O_4$ : |
|---|---|
| C 76,28 % | 76,30 % |
| H 5,55 % | 5,20 %. |

Wie die Analyse zeigt, ist nur eine Acetylgruppe eingetreten.

Da die Verbindung in Kalilauge unlöslich ist, muß es das Phenolhydroxyl sein, das acetyliert worden ist. Eine Veränderung der Aldehydgruppe durch Addition von Essigsäureanhydrid unter Bildung eines acetalartigen Körpers von der Formel [1]



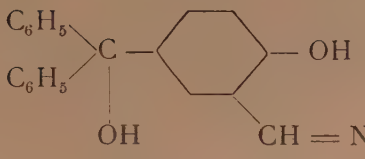

hat nicht stattgefunden, da diese Verbindung

69,64 % C und 5,35 % H

enthalten würde.

[1] Vrgl. Wegscheider und Späth, Monatsh. f. Chem. **30,** 825 ff. (1909); Späth, ebenda **31,** 191 (1910).

**Phenylhydrazon des Oxy-aldehydocarbinols,**



Die Einwirkung eines Gemisches von zwei Teilen salzsaurem Phenylhydrazin und drei Teilen wasserhaltigem Natriumacetat [1] auf eine essigsaure Lösung des Carbinols in der Hitze verlief nicht nach Wunsch. Dagegen bewährte sich folgende Darstellungsweise:

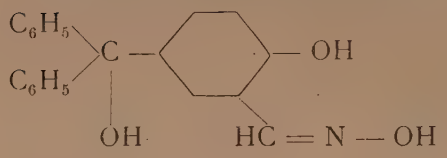
1 g Carbinol wird in einer geringen Menge absoluten Alkohols gelöst, 2,4 g der oben genannten Mischung von Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat in wenig heißem Wasser gelöst, dazugegeben und das Ganze noch einmal aufgekocht. Beim Abkühlen scheiden sich nach einigem Stehen gelbe Nädelchen ab, welche aus Alkohol umkrystallisiert werden, woraus sie in gelben, mikroskopischen, zu rundlichen Drusen vereinigten Prismen ausfallen. Sie schmelzen unter Gasentwicklung und starker Braunfärbung bei 177°.

0,1980 g Substanz lieferten
13,2 ccm feuchten Stickstoff bei
16° und 707 mm Druck.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{26}H_{22}O_2N_2$: |
|---|---|
| N 7,24 % | 7,10 %. |

[1] Vergl. E. Fischer, Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 77 (1908).

**Oxim des Oxy-aldehydocarbinols,**



0,5 g Carbinol (1 Mol.) werden in einigen ccm absoluten Alkohols, 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat (4 Mol.) mit 1 g wasserhaltiger Soda (2 Mol.) in wenig Wasser gelöst und beide Lösungen miteinander vermischt. Vorerst ist von einer Reaktion nichts zu bemerken ; nach etwa 3 Minuten aber scheidet sich ein weißes Produkt in prachtvollen, feinen Nadeln (0,4–0,5 g) ab. Nach einigem Stehen werden sie abfiltriert und auf Porzellan getrocknet. Das Produkt ist in Wasser unlöslich, wird aber beim Kochen damit gelb und harzig. Die (aschenfreien) Krystalle erweichen bei 100° unter schwacher Gasentwicklung und Gelbfärbung, werden oberhalb 105° wieder fest und weiß und schmelzen hierauf bei 140-145° ; die Schmelze ist gelb gefärbt. Beim Umkrystallisieren der Substanz aus warmen Alkohol unter vorsichtigem Zusatz von Wasser erhält man kleine, farblose, meist zu Büscheln vereinigte, flache Prismen, welche sich im Schmelzröhrchen bei ungefähr 95° gelb färben, etwas erweichen, bei 102° aber wieder fest und weiß werden und hierauf bei 151° schmelzen. Bei etwa 175° tritt Zersetzung ein. Dieses Produkt wurde nun über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Schmelzpunkt war nach dem Trocknen unverändert.

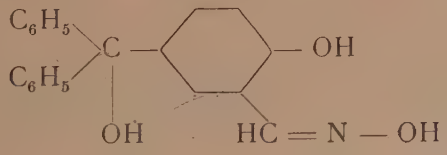
Die Bestimmung des Stickstoffs lieferte folgendes Resultat:

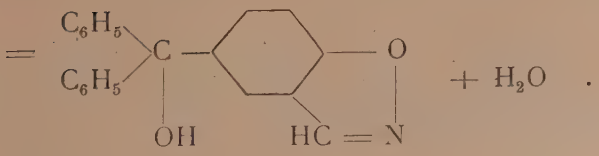
0,1912 g Substanz gaben
7,6 ccm feuchten Stickstoff bei
15° und 711 mm Druck.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{20}H_{17}O_3N$: |
|---|---|
| N 4,36 % | 4,39 %. |

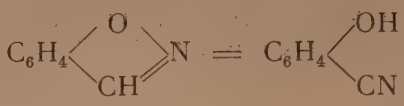
Das krystallisierte Oxim ist leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol, sehr leicht in Äther, woraus es nach Zusatz von Ligroïn in mikroskopischen, wohlausgebildeten Prismen krystallisiert. Kaltes Benzol löst es ziemlich leicht, Eisessig von Zimmertemperatur leicht mit gelblicher Farbe. Es löst sich beim Schütteln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grünlich gelber Farbe, während es von rauchender Salzsäure mit Orangefarbe aufgenommen wird.

Das Gelbwerden und Zusammenziehen der Substanz bei etwa 100° rührt vielleicht von einer Anhydrisierung her. Man könnte an das Eintreten einer Orthokondensation denken:

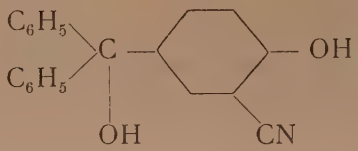




Mit Rücksicht darauf, daß das Indoxazen selbst nicht beständig ist, sondern sich zu Salicylnitril umlagert [1]:

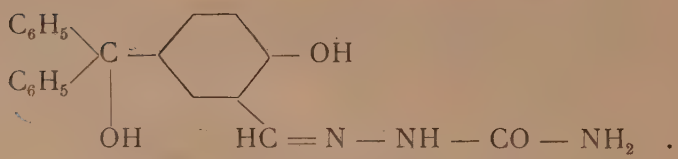


wäre aber auch im obigen Falle die Bildung eines Nitrils



wahrscheinlicher. Mangel an Material verhinderte vorläufig die weitere Untersuchung des Vorganges.

**Semicarbazon des Oxy-aldehydocarbinols,**



1 g Carbinol wird in einer kleinen Menge absoluten Alkohols gelöst, dazu 0,6 g Semicarbazidchlorhydrat und 1 g krystallisierte Soda, beide in wenig Wasser

[1] V. Meyer, Ber. d. D. chem. Ges. **26,** 1253 (1893). Vergl. auch die analoge Umlagerung des Phthalaldehydsäure-Oximanhydrids in o-Cyanbenzoesäure nach Allendorff, ebenda, **24,** 2348, 3265 (1891).

gelöst, hinzugegeben und das Gemisch auf etwa 50–60° erwärmt. Nach einigem Stehen beginnt ein krystallinisches Produkt sich abzuscheiden, das auf Zusatz von Wasser flockig und reichlich ausfällt. Es wird abfiltriert und aus Alkohol unter Zugabe von wenig Wasser umkrystallisiert. So erhält man es in mikroskopischen, flachen, wetzsteinartigen, farblosen Nädelchen. Sie färben sich im Schmelzröhrchen von etwa 140° an gelb und schmelzen nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 164° unter Gasentwicklung und intensiver Rotfärbung. Die Ausbeute an krystallisiertem Produkt beträgt etwa 0,6 g.

Die Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff zeigte, daß ein Körper von der Zusammensetzung des erwarteten Semicarbazons vorliegt.

0,1998 g Substanz gaben
20,6 ccm feuchten Stickstoff bei
16° und 712 mm Druck.

| Gefunden : | Berechnet für $C_{21}H_{19}O_3N_3$ : |
|---|---|
| N 11,40 % | 11,63 %. |

Nachdem die Darstellung der vier vorstehend beschriebenen Verbindungen die Natur des Produktes der Kohlenoxydabspaltung als Phenolaldehyd zur Genüge erwiesen hatte, wurde eine Überführung in ein Aldehydofuchson angestrebt.

**Versuch zur Darstellung des Aldehydo-p-Fuchsons,**

Um diesen Körper zu erhalten, suchte man dem Oxycarbinol durch Erhitzen die äquimolekulare Menge Wasser zu entziehen. Eine abgewogene Menge des reinen Carbinols wurde in ein Reagenzglas gebracht, das mit Zu- und Ableitungsröhren versehen war, und zunächst durch Einleiten eines langsamen, trockenen Luftstromes die feuchte Luft daraus verdrängt. Nun wurde ein gewogenes Chlorcalciumrohr angeschlossen und das Reagenzglas im Schwefelsäurebade erhitzt. Bei 125° (Badtemperatur) war die Substanz mit gelber Farbe geschmolzen und fing an, sich allmählich braun zu färben. Bei 170–180° begann die Wasserabspaltung. Die Temperatur wurde etwa 1 ½ Stunden bei 190–200° gelassen und schließlich auf 210° gesteigert. Dabei lieferten

0,6550 g Substanz
0,0390 g Wasser.

| Gefunden : | Berechnet für $C_{20}H_{18}O_3$ : |
|---|---|
| $H_2O$ 5,95 % | 5,92 %. |

Der Versuch, die so erhaltene Schmelze, die ohne Zweifel das gewünschte Aldehydofuchson vorstellte, aus Chloroform-Ligroïn zu krystallisieren, gelang nicht, ebensowenig ihre Reinigung durch Lösen in Chloroform

und Ausfälllen mit Ligroïn, da das Produkt hierbei trotz größter Beschleunigung des Arbeitens teilweise wieder in das Carbinol überging. Das zeigte sich beim Schmelzpunkt, indem die betreffenden Proben bei 170° immer wieder Wasser abspalteten. — Ähnliche Erfahrungen über das sehr große Bestreben vieler Chinoide, Wasser (aus der Luft etc.) anzuziehen und auf diese Weise sich in die entsprechende Oxycarbinole zurückzuverwandeln, sind bereits öfters gemacht worden. — Deshalb wurde nun das Rohprodukt aus dem Reagenzglas herausgeklopft, zerrieben, das braune Pulver im Vakuum über Schwefelsäure gestellt und direkt analysiert.

0,1590 g Substanz gaben
0,4872 g Kohlendioxyd und
0,0746 g Wasser.

| Gefunden : | Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2$ : |
|---|---|
| C 83,59 % | 83,91 % |
| H 5,21 % | 4,89 %. |

Nach seiner Darstellung und der Zusammensetzung ist die vorliegende Verbindung sicher das gesuchte Chinoid.

Der Körper färbt sich dunkel um 100° und beginnt kurz darauf allmählich und ganz unscharf zu schmelzen ; ein bestimmter Schmelzpunkt läßt sich nicht angeben. Die Beobachtung wird durch die fast schwarze Färbung der schmelzenden Substanz erschwert.

## II. KAPITEL.

---

## Abspaltung von Kohlenoxyd aus Aldehyden.

Wie schon in der Einleitung (S. 13) erwähnt, spalten die Triphenylessigsäure selbst und ihre Substitutionsprodukte, mit konzentrierter Schwefelsäure im Kohlendioxydstrom gelinde erwärmt, fast quantitativ Kohlenoxyd ab. Bei nicht allen tertiären Säuren ist der Verlauf dieser Reaktion ein ganz glatter; z. B. liefert die Benzyl-di-(p-tolyl-)essigsäure [1]:

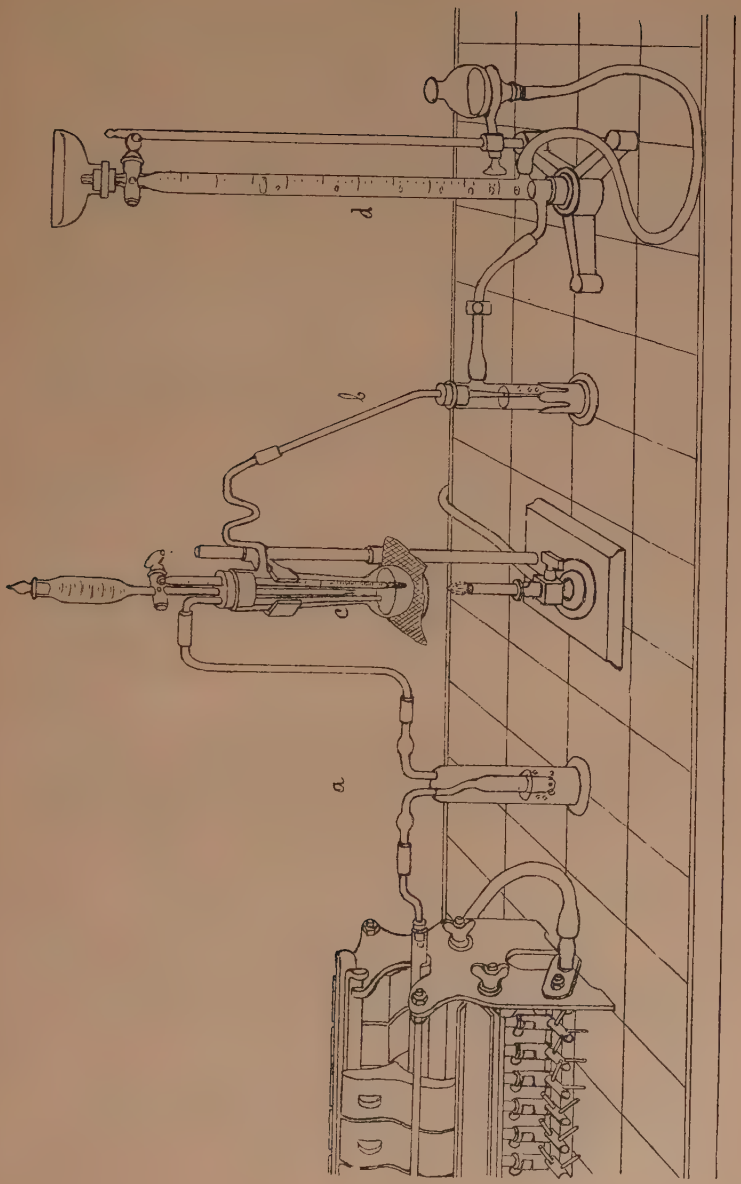
$$C_6H_5 . CH_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{C}}(C_6H_4 . CH_3)_2$$

statt 8 ½ % Kohlenoxyd nur etwa 5 ⅓ %. Sehr wahrscheinlich beruht dies darauf, daß die Substanz von der warmen Schwefelsäure zum Teil *sulfoniert* wird, und daß die gebildete Sulfosäure gegen die kohlenoxydabspaltende Wirkung der Schwefelsäure weit beständiger ist als die nicht sulfonierte Säure.

Anders liegen die Verhältnisse bei der ms-(p-Oxyphenyl-)fluoren-ms-carbonsäure von Bistrzycki und v. Weber [2]. Sie liefert, mit Schwefelsäure erhitzt, kaum

[1] Bistrzycki und Mauron, Mitteilungen der naturforschenden Gesell. Freiburg, Schweiz, Sektion Chemie, **3**, 32 (1907).

[2] Vergl. v. Weber, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz), 1905, S. 31.


d
b
c
a

die Hälfte der berechneten Menge Kohlenoxyd, höchst wahrscheinlich deshalb, weil sie bei der für die Kohlenoxydabspaltung erforderlichen Temperatur (160–170°) auch schon Kohlen*dioxyd* abspaltet.

Mit Rücksicht auf diese Anomalien schien es erwünscht, die Abspaltung von Kohlenoxyd bei der 4-Oxy-3-aldehydo-triphenylessigsäure nicht nur qualitativ (Seite 37), sondern auch quantitativ (Seite 55 ff.) zu verfolgen. Diese Versuche und die sich daran anschließenden mit weitern Aldehyden wurden in der von Bistrzycki und v. Siemiradzki[1] beschriebenen Weise unter Beobachtung aller von ihnen angegebenen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt.

Aus dem beistehend skizzierten Apparat wurde zuerst die Luft verdrängt durch Kohlendioxyd, welches durch Erhitzen von Natriumbicarbonat entwickelt und in der Waschflasche *a* vermittelst konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurde. Im Kölbchen *c* wird die Substanz durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt. Die Gase passieren den Waschzylinder *b*, welcher mit kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung beschickt ist, und treten in das mit konzentrierter Kalilauge gefüllte Eudiometer (Azotometer von Schiff[2]) *d*, in dem sich das Kohlenoxyd unabsorbiert ansammelt. Aus diesem kann es zur Bestimmung seines Gehaltes an Luft, von der es nie ganz frei ist, in ein anderes, nicht gezeichnetes Eudiometerrohr übergeführt werden, das mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefüllt ist, welche bekanntlich Kohlenoxyd (und den Luftsauerstoff) quantitativ absorbiert.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 53 (1906).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **13,** 885 (1880).

**Kohlenoxydabspaltung aus der 4-Oxy-3-aldehydo-triphenylessigsäure.**

Für einen *ersten Versuch* wurde die lufttrockene, Krystallbenzol enthaltende Substanz verwendet und das entwickelte Gas entzündet, wobei es mit hell leuchtender Flamme verbrannte. Es waren also höchst wahrscheinlich mit dem Kohlenoxydgas Benzoldämpfe in das Azotometer übergegangen.

Für den *zweiten Versuch* wurde daher die Säure vorerst bei 80–90° getrocknet. Diese Säure löste sich in der Schwefelsäure bei Zimmertemperatur orange-rot mit grünlichem Schimmer unter starkem Aufschäumen. Der größte Teil des Gases ging bei gewöhnlicher Temperatur über, nur wenig noch bis 100°, wo das Volumen konstant wurde. Bei 120° begann jedoch eine neue Gasentwicklung, die erst bei 190° beendet war. Ein Teil dieses Gases wurde vor der Bestimmung der beigemengten Luft verbrannt. Es zeigte eine *rein blaue* Flamme.

0,2376 g Substanz gaben nach Abzug von 2 ccm Luft
23,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16,5° und 709 mm Druck.

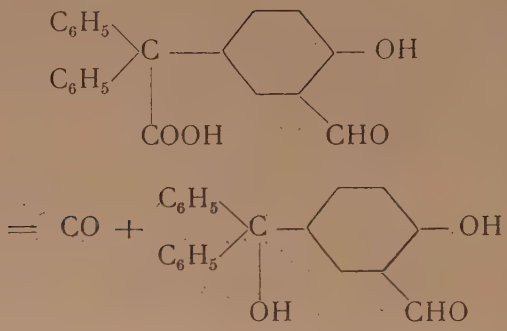
| Gefunden : | Berechnet für $C_{21}H_{16}O_4$ : |
|---|---|
| CO 10,62 % | 8,43 %. |

Ein *dritter Versuch*, ebenfalls mit bei 80° getrockneter Säure, führte zu folgendem Resultat :

0,2620 g Substanz gaben nach Abzug v. 1,2 ccm Luft
28,1 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
17° und 712 mm Druck.

| Gefunden : | Berechnet für $C_{21}H_{16}O_4$ : |
|---|---|
| CO 11,69 % | 8,43 %. |

Es ergibt sich also das überraschende Resultat, daß erheblich mehr Kohlenoxyd abgespalten worden ist, als der Gleichung



entspricht. Ein Blick auf die Formeln der Säure und des Carbinols läßt erkennen, daß der Mehrbetrag von Kohlenoxyd nur aus der Aldehydgruppe stammen kann. Die beiden andern Sauerstoffatome (des Phenol- oder des Carbinolhydroxyls) kommen nämlich für die Bildung dieses überschüssigen Kohlenoxyds deshalb nicht in Betracht, weil die p-Oxy-triphenylessigsäure selbst, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, nur die monomolekulare Menge Kohlenoxyd liefert [1]. Daher erhob sich die Frage : Liefern einfache aromatische Aldehyde (beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure im Kohlendioxydstrom) Kohlenoxyd ? In der Literatur sind keine Angaben darüber zu finden. Wohl ist be-

[1] Bistrzycki u. v. Siemiradzki, Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 63, Anm. 3 (1906); vrgl. auch Bistrzycki und Fellmann, ebenda, **43,** 773 (1910).

kannt, daß Formaldehyd [1] oder Acetaldehyd [2] bei höherer Temperatur (350–400°, bezw. 820–830°) in Kohlenoxyd und Wasserstoff, bezw. Methan, zerfallen. Auch weiß man, daß Benzaldehyd in sehr geringer Menge Kohlenoxyd liefert, wenn er in Gegenwart von Palladiummohr mehrere Stunden erhitzt wird [3].

Allein über die Angabe von Kohlenoxyd aus den Aldehyden unter dem Einfluß von heißer *Schwefelsäure* war bisher nichts bekannt. Aus diesem Grunde wurde zunächst das oben (Seite 33 ff.) beschriebene Anilinderivat der Oxy-aldehydsäure nochmals einer Kohlenoxydabspaltung unterworfen und dann die drei isomeren Oxybenzaldehyde sowie die drei Toluylaldehyde in gleicher Weise geprüft. Es ergab sich die interessante Tatsache, daß alle sechs Aldehyde unter diesen Umständen Kohlenoxyd liefern, zum Teil in sehr beträchtlichen Mengen.

### Kohlenoxydabspaltung aus dem Anilinderivat der Oxy-aldehydsäure.

Dieser Körper löst sich in der Schwefelsäure ebenfalls bei Zimmertemperatur unter starker Gasentwicklung. Die Farbe der Lösung ist orangerot mit grünlichem Schimmer ; beim Erhitzen wird sie dunkler, bei 60° dunkelrot, bei 160° endlich schmutzig braunschwarz. Der größte Teil des Gases ging bei gewöhnlicher Tem-

[1] Sabatier und Senderens, Ann. de Chim. et de Phys. [8] **4**, 399, 460 (1905); Senderens, Compt. rend. **144**, 381 (1907).

[2] Ipatiew; Literatur bei v. Siemiradzki, Inaug.-Dissert. Freiburg, Schweiz, 1908, Seite 94, Anm. 4.

[3] Knoevenagel und Heckel, Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 2830 (1903).

peratur über (S. 35). Bei etwa 110° war die Gasentwicklung beendet, begann aber bei höherem Erhitzen aufs neue. Von ungefähr 160° an war eine Entwicklung von Schwefeldioxyd zu bemerken.

0,1910 g Substanz gaben nach Abzug v. 1,6 ccm Luft 16,4 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei 16° und 711 mm Druck.

| Gefunden : | Berechnet für $C_{33}H_{28}O_3N_2$ : |
|---|---|
| CO 9,38 % | 5,60 %. |

Trotzdem die Aldehydgruppe als solche nicht vorhanden war, wurden auch hier wieder fast 4 % Kohlenoxyd mehr erhalten, als dem theoretischen Gehalte entspricht. Sehr wahrscheinlich ist die Aldehydgruppe zunächst durch Hydrolyse regeneriert worden, um dann eine Abspaltung der Carbonylgruppe zu erleiden. Die folgenden Versuche beweisen, daß eine solche Abspaltung tatsächlich vor sich gehen kann.

**Kohlenoxydabspaltung aus Salicylaldehyd.**

Für die Versuche wurde der reine Salicylaldehyd, Marke «Kahlbaum», verwendet und zwar zunächst in nicht destilliertem Zustande.

Vorerst wurde ein qualitativer Versuch gemacht. Der Aldehyd löst sich in der Schwefelsäure bei Zimmertemperatur orangerot mit grünlichem Schimmer ; bei etwa 40° wird die Färbung etwas heller, mehr gelb, von 120° an wieder dunkler und schließlich, über 160°, dunkelrot.

Bis 160° ist von einer Gasentwicklung kaum etwas zu bemerken ; sie beginnt erst zwischen 160° und 170°,

innerhalb welcher Temperatur auch die größte Menge des Gases übergeht. Gegen Ende der Abspaltung, von 170° an, tritt eine schwache Entwicklung von Schwefeldioxyd auf, die nach und nach mit steigender Temperatur stärker wird.

Das bei diesem Versuche im Azotometer angesammelte Gas wurde nur zu einem Brennversuch verwendet ; es verbrannte mit rein blauer Flamme.

Ein *zweiter Versuch*, wobei, wie bei den vier folgenden, die gleichen Beobachtungen bezüglich der Färbung und Gasentwicklung gemacht wurden wie das erste Mal, hatte folgendes Resultat :

0,3274 g Substanz gaben nach Abzug v. 0,8 ccm Luft
14,6 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
17,5° und 711 mm Druck.

| Gefunden : | Berechnet für $C_7H_6O_2$ : |
|---|---|
| CO 6,10 % | 22,95 %. |

Bei allen folgenden Bestimmungen versteht sich die Angabe des Gasvolumens nach Abzug der beigemengten Luft (falls nicht anders angegeben).

Für einen *dritten Versuch* wurde der Aldehyd « Kahlbaum » *frisch destilliert*. Nun gaben

0,2802 g Substanz
37,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
15° und 718 mm Druck.

| Gefunden : | Berechnet für $C_7H_6O_2$ : |
|---|---|
| CO 14,72 % | 22,95 %. |

Ein *vierter Versuch* wurde gemacht, um festzustellen,

ob etwa das abgespaltene Kohlenoxydgas Äthylen oder ähnliche Kohlenwasserstoffe enthielte, die von der Kupferchlorürlösung gleichfalls absorbiert und bei der Brennprobe übersehen sein konnten.

0,4674 g Substanz lieferten ohne Abzug der Luft 62,6 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei 17° und 719 mm Druck.

| Gefunden : | Berechnet für $C_7H_6O_2$ : |
|---|---|
| CO 14,75 % | 22,95 %. |

Es wurden 60,2 ccm von obigen 62,6 ccm des aufgefangenen Gases zusammen mit Sauerstoff langsam durch ein mit glühendem Kupferoxyd gefülltes Verbrennungsrohr geleitet, dem man die gewogenen Absorbtionsapparate (wie bei gewöhnlichen Verbrennungen im offenen Rohr) vorgelegt hatte, nachdem es mit trockener Luft gefüllt worden war. Die Wägung der Apparate nach beendigter Verbrennung und Vertreibung des Sauerstoffs durch einen trockenen Luftstrom ergab :

0,0988 g Kohlendioxyd und
0,0030 g Wasser.

Das sind 0,0654 g = 52,3 ccm Kohlenoxyd, während die angewandten 60,2 ccm CO, auf 0° und 760 mm Druck reduziert, ein Volum von 52,75 ccm besaßen.

Das Wasser, auf Äthylen umgerechnet, entspricht einem Gehalt an Äthylen von 0,44 % oder rund 0,3 ccm, was, wenn man die Fehlergrenzen bei Wasserstoffbestimmungen in Rechnung zieht, nicht in Betracht fällt. Acetylen kann nicht vorhanden sein, da es selbst in starker Verdünnung noch mit leuchtender Flamme verbrennt.

Endlich wurde der frisch destillierte Salicylaldehyd in ein Glasrohr eingeschmolzen und etwa zwei Monate im diffusen Tageslichte stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde damit ein *fünfter Versuch* gemacht.

0,2492 g Substanz gaben
33,9 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16° und 710 mm Druck.

| Gefunden : | Berechnet für $C_7H_6O_2$ : |
|---|---|
| C 14,85 % | 22,95 %. |

Es ist also keine Abnahme des entwickelten Kohlenoxyds zu bemerken.

**Kohlenoxydabspaltung aus p-Oxybenzaldehyd.**

Verwendet wurde zunächst ein Produkt, das schon lange Zeit im Lichte gestanden hatte. Dieser Aldehyd gab ganz ähnliche Resultate wie sein Ortho-Isomeres. Er löste sich in der konzentrierten Schwefelsäure bei schwachem Erwärmen. Die Lösung war anfänglich farblos, wurde von 120° an gelblich, nachher bräunlich und bei 170° rotbraun. Die Gasentwicklung fing zwischen 160° und 170° an, bei welcher Temperatur die weitaus größte Menge des Gases überging. Bei schon weit fortgeschrittener Entwicklung von Kohlenoxyd begann bei dieser Temperatur etwas Schwefeldioxyd aufzutreten. Nachdem bei 190° schon Konstanz erreicht war, wurde noch bis 210° erhitzt, ohne daß das Volumen größer wurde.

0,2988 g Substanz gaben
21,4 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
20° und 713 mm Druck.

| Gefunden : | Berechnet für $C_7H_6O_2$ : |
|---|---|
| CO 7,71 % | 22,95 %. |

Für einen *zweiten* Versuch wurde die angewandte Aldehydprobe vorerst aus Wasser *umkrystallisiert*, wodurch sich der Schmelzpunkt kaum änderte. Während er vorher bei 115–116° lag, schmolz der umkrystallisierte Aldehyd bei 115 ½–116°. Mit der umkrystallisierten Probe wurden aber, ähnlich wie mit dem redestillierten Salicylaldehyd, ganz erheblich größere Mengen Kohlenoxyd erhalten.

0,3100 g Substanz gaben
48,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
15,5° und 716 mm Druck.

| Gefunden : | Berechnet für $C_7H_6O_2$ : |
|---|---|
| CO 17,16 % | 22,95 %. |

Von dem krystallisierten Produkt wurde nun eine kleine Menge in ein Glasrohr eingeschmolzen und etwa drei Monate im zerstreuten Tageslichte stehen gelassen, indem der Rohrinhalt öfter durchgeschüttelt wurde. Nach Ablauf dieser Zeit wurde ein *dritter Versuch* gemacht, der folgendes Resultat ergab :

0,2922 g Substanz lieferten
41,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
15° und 708 mm Druck.

| Gefunden : | Berechnet für $C_7H_6O_2$ : |
|---|---|
| CO 15,42 % | 22,95 %. |

Es waren also doch etwa 1,6 % Kohlenoxyd weniger

abgespalten worden als bei dem ganz frisch krystallisierten Präparat. Der Grund für diese Erscheinung ist noch fraglich. Der Schmelzpunkt des Aldehyds war nach dem Öffnen des Rohres unverändert.

**Kohlenoxydabspaltung aus m-Oxybenzaldehyd.**

Ein anderes Verhalten zeigte der m-Oxybenzaldehyd. Von einem frisch umkristallisierten Präparat wurden 0,2278 g der Kohlenoxydabspaltung unterworfen. Die Substanz löst sich in der konzentrierten Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Die Färbung der Lösung ist braun mit grünlichem Schimmer, bei 90° grünlichschwarz, von 120° an braunschwarz. Trotzdem die Temperatur bis 260° gesteigert wurde, war eine Abspaltung von Kohlenoxyd *nicht* zu bemerken ; das aufgefangene Volumen blieb konstant mit 1,2 ccm, was dem gewöhnlich festgestellten Luftgehalt (aus dem Kohlendioxyd, der Schwefelsäure etc.) entspricht. Schon bei 140° sieht man schwache Entwicklung von Schwefeldioxyd, die mit steigender Temperatur immer stärker wird.

**Kohlenoxydabspaltung aus Benzaldehyd.**

Dazu wurde ein käufliches Produkt (von der Firma Kahlbaum) verwendet, das kurz vor dem Gebrauch destilliert wurde.

Der Benzaldehyd löst sich in der konzentrierten Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit gelblicher Farbe, die nach und nach bräunlich und von 180° an dunkelbraun wird. Die Gasentwicklung beginnt bei ungefähr 170°, wo die Hauptmenge übergeht ; erhitzt wurde bis 210°.

0,3484 g Substanz gaben
10,5 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18° und 715 mm Druck.

| Gefunden : | Berechnet für $C_8H_8O$ : |
|---|---|
| CO 3,28 % | 26,41 %. |

Ein *zweiter Versuch* wurde gemacht, um festzustellen, wie sich der Benzaldehyd verhalte, wenn man statt der konzentrierten Schwefelsäure *Phosphorsäure* (1,70) anwendet. Es zeigte sich dabei folgendes :

Nach Zusatz von Phosphorsäure wurde die Mischung schwach gelb, trübte sich bei 90° und wurde hellgelb. Bei 180° geriet sie in schwaches Sieden und der Benzaldehyd destillierte zum größten Teil in das gebogene Abflußrohr des Kolbens über. Eine Gasentwicklung trat nicht ein. Die Phosphorsäure hatte also nicht die gleiche Einwirkung auf den Benzaldehyd, wobei allerdings hervorzuheben ist, daß die Temperatur nicht sehr hoch war.

### Kohlenoxydabspaltung aus o-Toluylaldehyd.

Das so auffallend erscheinende Verhalten des Ortho- und des Para-Oxybenzaldehyds einerseits und des Benzaldehyds andererseits machte es wünschenswert, auch noch andere substituierte Benzaldehyde auf ihre Fähigkeit zur Kohlenoxydabspaltung zu untersuchen. Daher wurden nun die drei Toluylaldehyde in Arbeit genommen.

Der käufliche o-Toluylaldehyd (von Kahlbaum) wurde vor dem Gebrauch frisch destilliert und die zwischen 199° und 201° übergehende Fraktion verwendet.

Der Aldehyd löst sich in der Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit gelber Farbe ohne Gasentwicklung. Die Farbe nimmt allmählich eine bräunliche Nüance an, wird bei 140° dunkelbraun mit grünlichem Schimmer, schließlich grünlich-schwarz. — Die Kohlenoxydentwicklung begann bei 140° ; beim Umschütteln schäumte der Kolbeninhalt auf. Zwischen 140° und 150° ging die Hauptmenge des Gases über ; während bei 160° das Volumen beinahe konstant wurde, fing bei 180° eine neue Entwicklung an, welche noch etwa 6 ccm Gas lieferte. Von 200° an blieb das Volumen konstant, auch beim Erhitzen auf etwa 230°. — Bei 180° wird Schwefeldioxyd schwach entwickelt. Das Resultat des Versuches ist folgendes :

0,2666 g Substanz gaben
27,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
19° und 713 mm Druck.

| Gefunden : | Berechnet für $C_8H_8O$ : |
|---|---|
| CO 11,04 % | 23,33 %. |

**Kohlenoxydabspaltung aus p-Toluylaldehyd.**

Zu dem Versuch wurde der p-Toluylaldehyd, Marke « Kahlbaum », verwendet und zwar frisch destilliert.

Er löst sich in der Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit orangebrauner Farbe ohne Gasentwicklung. Bei 140° wird die Färbung hellgelb, nach und nach wieder dunkler und nimmt dann eine bräunliche Nüance an, wird dunkelbraun und schließlich braunschwarz. — Die Entwicklung von Kohlenoxyd beginnt bei 140° und ist durch Aufschäumen des Kolbeninhaltes beim Umschütteln bemerkbar. Bei 160° tritt fast Kon-

stanz des Volumens ein, während von 180° an wieder eine lebhaftere Zunahme um noch einige ccm zu bemerken ist. Bei 190° ist das Volumen konstant und bleibt es auch beim Erhitzen auf 230°. — Bei 180° entwickelt sich etwas Schwefeldioxyd.

0,2320 g Substanz gaben
33,3 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
20° und 713 mm Druck.

| Gefunden : | Berechnet für $C_8H_8O$ : |
|---|---|
| C 15,46 % | 23,33 %. |

Die erhaltene Menge Kohlenoxyd ist also noch größer als beim o-Isomeren.

**Kohlenoxydabspaltung aus m-Toluylaldehyd.**

Verwendet wurde ein käufliches Präparat von Kahlbaum in frisch destillierter Form.

Der m-Toluylaldehyd löst sich in der Schwefelsäure bei Zimmertemperatur orangefarben mit grünlichem Schimmer, ohne Gasentwicklung. Die Färbung wird nach und nach dunkler, bei 120° braunrot, bei 150° braun bis grünlich-braun, bei 160° schmutzig grünschwarz. Die Gasentwicklung tritt erst bei etwa 160° ein, bei welcher Temperatur die Hauptmenge übergeht, nur wenig noch bis 190°, wo das Volumen konstant bleibt, auch beim Erhitzen auf 230°. — Von ungefähr 180° an wird schwach Schwefeldioxyd entwickelt.

0,2194 g Substanz lieferten
7,6 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
20° und 713 mm Druck.

| Gefunden : | Berechnet für $C_8H_8O$ : |
|---|---|
| CO 3,73 % | 23,33 %. |

Wie man sieht, ist das Resultat bei den Toluylaldehyden ähnlich wie bei den Oxybenzaldehyden : die o- und p-Verbindungen ergeben reichlich Kohlenoxyd, die m-Verbindungen sehr wenig, bezw. gar nicht.

### Versuch zur Abspaltung von Kohlenoxyd aus o-Phthalaldehydsäure.

Nun wurde ein im hiesigen Laboratorium dargestelltes Präparat von o-Phthalaldehydsäure untersucht.

Die Phthalaldehydsäure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur farblos und ohne Gasentwicklung. Von ungefähr 100° an beginnt die Lösung sich gelb zu färben, wird bei 160° bräunlich, bei 200° braunschwarz. — Angewandt wurden 0,2468 g Substanz. Eine in Betracht fallende Gasentwicklung war nicht zu bemerken, auch nicht beim Erhitzen über 240°.

### Versuch zur Abspaltung von Kohlenoxyd aus Önanthol.

Es wurde nun noch ein Aldehyd der Fettreihe der Kohlenoxydabspaltung unterworfen, der normale Önanthaldehyd (Sdp. 155° bei 760 mm), von Kahlbaum.

Der Aldehyd löst sich in der Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit hellgelber Farbe ohne Gasentwicklung. Die Färbung der Lösung wird allmählich dunkler, bei 80–90° orange, bei 100° braunrot, bei 110° braun, schließlich braunschwarz. Bis 190° geht kein

Gas über ; es tritt sehr starke Schwärzung (Verkohlung?) ein und nun auch Ansammlung eines Gases, dessen Natur und Herkunft aber fraglich ist, da schon von 140° an starke Entwicklung von Schwefeldioxyd stattfindet.

0,2376 g Substanz gaben
4,9 ccm Gas bei
15° und 708 mm Druck.

| Gefunden : | Berechnet für $C_7H_{14}O$ : |
|---|---|
| Gas 2,25 % | CO 24,56 %. |

Jedenfalls findet bei diesem aliphatischen Aldehyd eine viel geringere Entwicklung von Kohlenoxyd statt als bei den genannten aromatischen. Daß die o- und p-Isomeren der Oxy- und der Methylbenzaldehyde überhaupt so große Mengen Kohlenoxyd ergeben, ist ungemein auffallend, wenn man sich der großen Beständigkeit der aromatischen Säuren gegen konzentrierte Schwefelsäure erinnert, bei denen das Carboxyl direkt am Kern haftet. [1]

Es wird die Aufgabe zukünftiger Untersuchungen sein, festzustellen, welches die nichtflüchtigen Produkte der Kohlenoxydabspaltungen bei den Aldehyden sind, sowie ferner zu ermitteln, in welchem Maße diese Reaktion durch die Stellung und Natur verschiedener Substituenten im Benzolkern gegenüber der Aldehydgruppe beeinflußt wird. Endlich erscheinen auch Studien darüber erwünscht, ob die Bindung der Aldehydgruppe an ein tertiäres, sekundäres oder primäres Kohlenstoffatom von ähnlicher Bedeutung für die Eli-

[1] Bistrzycki und von Siemiradzki, Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 62 (1906).

minierbarkeit der Carbonylgruppe ist, wie sie bei den tertiären, sekundären und primären Säuren beobachtet wurde.

Die vorliegende Arbeit wurde im Juli 1908 experimentell abgeschlossen. Seit dieser Zeit sind von Mundici [1] und von Dakin [2] Beobachtungen veröffentlicht worden, die sich gleichfalls auf die Entcarbonylierung aromatischer Aldehyde beziehen, und auf die hier verwiesen werden soll [3].

[1] Gazz. chim. Ital. **39,** II, 123 (1909); vrgl. Chem. Zentralbl. **1909,** II, 1340.

[2] Amer. Chem. Journ. **42,** 477; vrgl. Chem. Zentralbl. **1910,** I, 634.

[3] Vrgl. hierüber auch Bistrzycki und Fellmann, Ber. d. D. chem. Ges. **43,** 773–774 (1910).

# LEBENSLAUF.

Ich, Martin Fellmann, wurde am 31. August 1881 in Hohenrain, Kt. Luzern, geboren, als Sohn des Taubstummenlehrers Martin Fellmann und seiner Gattin Elisabeth, geb. Bachmann; ich gehöre der katholischen Konfession an. Nachdem ich sechs Jahre die Primarschule in Hohenrain und ein Jahr lang die Sekundarschule in Hochdorf (Luzern) besucht hatte, absolvierte ich das Progymnasium in Münster (Luzern), hierauf die oberen Klassen des Gymnasiums sowie das Lyceum in Einsiedeln, wo ich auch die Maturitätsprüfung bestand. Im Oktober 1903 wurde ich an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg (Schweiz) immatrikuliert. Dort hörte ich Vorlesungen über Chemie, Physik, Mathematik, Botanik, Geologie und Mineralogie und besuchte praktische Kurse im chemischen, physikalischen, mineralogischen, botanischen und bakteriologischen Institut. Seit dem 20. Oktober 1908 wirke ich als Lehrer an der Bezirksschule Sins, Kt. Aargau, für die mathematisch-naturwissenschaftlichen Fächer.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: Baumhauer, Bistrzycki, Daniëls, de Girard, Glücksmann, v. Kowalski, Ursprung. Allen meinen hoch verehrten Lehrern sei auch an dieser Stelle mein aufrichtigster Dank ausgesprochen.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulusdruckerei.